

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-119878

(43)Date of publication of application : 11.07.1984

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 57-229996

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1982

(72)Inventor : IMAGAWA HIROSHI  
FUKUDA MINORU  
AKIYAMA SETSU

## (54) SOLAR CELL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the generation of a curl on the manufacture of a film, and to obtain high photoelectric conversion efficiency by using a ceramics paper-like material or a cloth-like material as a substrate for the solar cell in which an amorphous silicon thin-film is formed on the flexible substrate.

CONSTITUTION: The ceramics paper-like material or the cloth-like material is used as the substrate for the solar cell in which the amorphous silicon thin-film is formed on the flexible substrate. A material such as a flexible mica paper-like material/cloth-like material is preferable as the ceramics paper-like material/ cloth-like material. The material molded and processed to the paper-like material/cloth-like material is effective for further increasing strength because the surface state of the material is brought to a proper roughened surface and the material can be molded and processed sufficiently even when glass fibers are mixed. The material can be prepared up to approximately 50~300 $\mu$ m as thickness on the molding and processing of mica to a paper shape or a cloth shape, and weight per unit area is kept within a range of values such as 50~250g/m<sup>2</sup>.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—119878

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 31/04

識別記号

庁内整理番号  
7021—5 F

⑬ 公開 昭和59年(1984) 7 月11日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 太陽電池

⑮ 特 願 昭57—229996  
⑯ 出 願 昭57(1982)12月27日  
⑰ 発 明 者 今川容  
大津市堅田二丁目 1 番 A の 401  
号

⑱ 発 明 者 福田稔  
長岡京市馬場 1 丁目13番地  
⑲ 発 明 者 秋山節  
守山市播磨田町280番 8 号  
⑳ 出 願 人 東洋紡績株式会社  
大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8  
号

明 細 書

1. 発明の名称

太 陽 電 池

2. 特許請求の範囲

- (1) 可とう性基板上に非晶質シリコン薄膜を有する太陽電池においてセラミックスの紙状物又は布状物を基板として使用することを特徴とする非晶質シリコン薄膜太陽電池。
- (2) セラミックスの紙状物又は布状物がマイカを紙状又は布状に加工したものである特許請求の範囲第(1)記載の太陽電池。
- (3) セラミックスの紙状物又は布状物がセラミックスにガラス繊維を混入せしめ紙状又は布状に加工したものである特許請求の範囲第(1)項記載の太陽電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は可とう性基板上に光起電力発生要素と

して非晶質シリコン薄膜を設けた太陽電池に関する。

更に詳しくは該基板としてセラミックスの紙状物又は布状物を太陽電池用基板として使用した太陽電池に関する。

非晶質薄膜をステンレス鋼、ガラス板などの非可とう性基板に設けたもの、又可とう性基板としてポリイミド等の樹脂薄膜を基板として使用する太陽電池がよく知られている。

非晶質太陽電池を製造するに際して可とう性フィルム基板を用いる特徴は、基板上に必要な非晶質シリコン層を連続的に設けることが出来、製造コスト及び製造の容易性の面で非可とう性基板に比し極めて優位に立てることになる。更に可とう性基板に形成された非晶質太陽電池は従来の非可とう性基板に形成させた太陽電池と違いフィルム状であるので、製品形状に任意性を与<sup>付</sup>たせることが出来、例えば曲面状態でも使用することが可能であり、その応用が広がることが期待されている。

しかるにかかる非晶質太陽電池を可とう性基板

## 特開昭59-119878(2)

上に形成させる場合、非晶質シリコン形成温度として少なくとも250〜350℃の高温が望ましい為、高分子フィルムを用いる場合には、耐熱性の優れをポリイミドフィルムしか適用出来ない。しかしポリイミドフィルムは、かかる高温時における初期ヤング率があまり大きくなく非晶質シリコン製膜時の熱応力に耐えるに十分な膜の強さを持っていないという問題点がある。即ち十分な膜の強さを持っていない基板の場合には、非晶質薄膜を基板上に設ける際、非晶質シリコン薄膜と基板、両方の熱膨張係数の差異にもとづく熱応力が基板の機械的強度を越え基板がカールしてしまうことになる。

このカールの程度が大きくなると太陽電池としての効率が大幅に低下してしまうという重大な欠陥を招来させることが確認されている。さらに従来のポリイミドフィルムは、表面が平滑すぎるため高い光電変換効率を得ることがむづかしい状態にある。

従って、可とう性基板を用いて非晶質シリコン

太陽電池を実現するには少なくとも250℃以上の耐熱性に加え、かかる高温時において製膜時の熱応力に耐えることの出来る膜の強さ及び適宜な表面粗さをもった基板を供しななければならない。

本発明の目的の1つは、かかる製膜時のカール防止にあるが、又他の目的として光電変換効率に大きな影響を及ぼす基板の表面粗さに関し、適宜な粗面を有する基板上に非晶質シリコン薄膜を形成した太陽電池において、高い光電変換効率を得ることを可能ならしめる適宜な粗面を有する基板を提供することにある。

基板の表面粗さと太陽電池の変換効率の関連性について、変換効率を向上せしめるには、太陽電池表面の太陽光の反射防止をすること、即ち太陽光の反射率を小さくすることが重要である。しかし、あまりに表面を粗面化することにより非晶質シリコン薄膜中の細孔の生成及び起電力要素の短絡を多数誘起させることで、太陽電池としての特性そのものが悪くなってしまう、太陽電池本来の目的から逸脱してしまう。従って反射の防止と

電池特性維持等のかね合いから基板について適宜な表面粗さを必要とするのである。

本発明者は非晶質シリコン薄膜を光起電力要素とする薄膜太陽電池において非晶質シリコン薄膜を基板上に形成させる際に熱応力に充分耐えることが出来る結果として、カール発生を防止することを得、かつ適宜な表面粗さを有し、電池特性を向上せしめるという目的を達成せしめる為、鋭意努力した結果、セラミックスの紙状物又は布状物を非晶質シリコン薄膜太陽電池用基板として使用することで本発明の目的を達成することを得、本発明に到達した。

前述した如く本発明は可とう性基板上に光起電力要素として非晶質シリコン薄膜を設けた太陽電池において、適度の粗面を有する可とう性セラミックス紙状物又は布状物を基板として用いることを特徴とするものであるが、本発明において使用するセラミックス紙状物／布状物について以下言及する。本発明に係るセラミックス紙状物／布状物としては、該形状に成形加工できるものであれ

ばセラミックスの種類において特に制限を設けるものでない。セラミックス紙状物／布状物の好適例として可とう性マイカの紙状物／布状物に關して言及する。マイカとして例えば $M_1(MG_{2.1}Li_{.7})Si_4O_{10}F_2 \cdot nH_2O$ なる組成式を有し、MがLi又はKであるものは紙状物／布状物に容易に成型加工出来る。該形状に成形加工する際には上記組成式のもの単独であっても成型加工可能である。この様に成形加工したものの表面状態は適当な粗面を有する。ガラス繊維を混入せしめても充分成型加工可能であるので、強度をさらに向上せしめる為には極めて有効である。マイカを紙状又は布状に成型加工する時の厚みとしては50〜300 $\mu$ 程度まで作成可能であり、又単位面積あたりの重さとしては50〜250 $g/m^2$ の範囲にあった。また見掛けの充填密度は600〜1400 $kg/m^3$ であった。

作成した膜の絶縁破壊抵抗、誘電率、比抵抗等の電気的性質は極めて優れたものであった。

更に強度、剛性、耐熱性に関して、特に剛性、耐熱性についてはセラミックスであるが故に太陽

## 特開昭59-119878(3)

電池用可とう性基板として一般的に応用を試みられている高分子フィルムに比し、極めてすぐれた特性を示す。

耐熱性は400℃程度に加熱しても全く問題なく、良質の非晶質シリコン薄膜を作成するには極めて有利である。

剛性についても耐熱性と同様、セラミックスであるため、紙状又は布状物に成型したものについては膜があり、非晶質シリコン製膜時の耐応力に充分耐え得るものである。

可とう性マイカの紙状物／布状物を太陽電池の基板として用いる為に基板表面に電極を作成する。電極としては特に限定するものではなく、アルミニウム、鉄、ステンレス鋼、ニッケル、タングステン等の薄膜を蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等で基板状に形成させる。可とう性基板の上に非晶質シリコン薄膜を形成するにはグロー放電法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、熱分解法等、公知の方法を用いる、例えばグロー放電法の場合は0.1~10 torrに維持され

た真空槽内でロールアップされた可とう性基板から該基板を引き出し200~850℃に加熱した基板ホルダーに密着させる。この基板ホルダーを一方の電極とし、これと対抗する電極との間に例えば13.56MHzの高周波電力を供給する。真空槽内にはシランガス( $\text{SiH}_4$ )、ジボランガス( $\text{B}_2\text{H}_6$ )、ホスフィンガス( $\text{PH}_3$ )、水素ガス( $\text{H}_2$ )を導入してグロー放電を起こし、所定の膜厚になるまで原料ガスを供給し、光起電力の要素である非晶質シリコン薄膜を形成させる。更に詳しくは、i型シリコン薄膜を作成するには、シランガスと $\text{H}_2$ ガスを供給して製膜を行ない、又p型シリコン薄膜を作成するには、シランガス、水素ガス、ジボランガスを供給して製膜を行なう。又n型シリコン薄膜については、シランガス、水素ガス、ホスフィンガスを供給することで製膜する。次に該非晶質シリコン薄膜を太陽電池デバイスとする為に裏面電極を形成させた後、p層、i層、n層を積層させた可とう性基板を真空槽内に装着し、例えばショットキー接合セルの場合は、ショットキー障壁金属として、

白金、金、パラジウム等をスパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等で100Å程度の膜厚で堆積させる。又ヘテロ(フェイス)接合セルの場合は、酸化インジウム、酸化スズ、酸化スズ-酸化インジウム膜を200~5000Å程度の膜厚になる様にスパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等で堆積させ、表面電極を形成させる。次に、収集電極をショットキー障壁金属、ヘテロフェイス電極表面上に設けて非晶質シリコン太陽電池デバイスとする。

本発明になる非晶質シリコン太陽電池は、可とう性セラミックスの紙状物／布状物基板上に裏面電極を形成させ、該電極上に多層の非晶質シリコン膜を設け、その上にショットキー障壁金属又はヘテロフェイス電極を設け、その上に更に収集電極を設けた基本構造を持っている。

本発明の非晶質シリコン太陽電池は、可とう性基板としてセラミックスの紙状物又は布状物を用いたことに大きな特徴を持つものであるが、この可とう性基板がセラミックであることに帰因する

下記の特徴を有する。

- ① 剛性が大きく製膜中の熱応力に充分耐え得る。
- ② 耐熱性に優れていること、即ち400℃に加熱しても全く問題がない。
- ③ 強度的にも優れているが、ガラス繊維を混入させることで更に高強度なものが出来る。
- ④ 適宜な表面粗度を持っている為、後述の実施例に示す如く優れた光電変換効率を得ることが出来る。

この様に可とう性基板としてセラミックスの紙状物／布状物を用いることにより、ロール型状による連続的太陽電池の製造が可能であることに加え製膜中の熱応力に耐え得る剛性を有し、かつ適宜な表面粗さを持っていることに帰因する、光電変換効率の優れた太陽電池を実現することが始めて可能となった。以下実施例をあげ、本発明を説明する。

## 実施例1

組成式  $\text{Li}_{1.7}(\text{MO}_{2.8}\text{Li}_{1.7})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_{2.4}\text{nH}_2\text{O}$  なるマイカを紙状に成型し、厚さ180μmの可とう性マ

イカペーパーを得た。

このマイカペーパーを  $10^{-3}$  torr の真空下で  $150^{\circ}\text{C}$  2Hr の乾燥を行なった。この乾燥したマイカペーパーをスパッタリング装置に装着し、タングステンをターゲットとして厚さ  $1.5\mu$  のタングステン薄膜を裏面電極として形成させた。非晶質シリコン薄膜は容量結合方式の高周波 ( $18.56\text{MHz}$ ) グロー放電装置を用いて、前記裏面電極を形成させた基板をグロー放電装置のアノード側の電極上に緊張下で装着し  $8 \times 10^{-4}$  torr に排気しながら  $300^{\circ}\text{C}$  に該基板を加熱する。その後  $\text{N}_2$  ガスを  $500\text{cc}/\text{min}$  導入し、 $1.0\text{torr}$  の  $\text{N}_2$  ガス雰囲気中で  $200\text{w}$  の高周波電力を印加し基板のイオンボンバードを20分行ない、基板をクリーニングする、次に水素ガスで希釈した10%のシランガス ( $\text{SiH}_4$ ) と水素ガスで0.1%に希釈したホスフィンガスをグロー放電装置内に導入し、 $0.6\text{torr}$  の該ガス雰囲気中で  $100\text{w}$  の高周波電力を印加し  $200^{\circ}\text{A}$  の n 型の非晶質シリコン薄膜を設ける。次いで水素ガスとシランガスで前記同様にして n 型の非晶質シリコン薄膜上に i 型の非晶

特開昭59-119878(4)

質薄膜を  $3000\text{A}$  の厚みで形成させる。次いで水素ガスで10%のシランガス ( $\text{SiH}_4$ ) と水素ガスで0.1%に希釈したジボランガスをグロー放電装置内に導入し、i 型非晶質シリコン薄膜上に  $300\text{A}$  の p 型非晶質シリコン薄膜を形成させ、可とう性マイカペーパー上に Pin 型の非晶質シリコン薄膜を設ける。この様にして得た Pin 型非晶質シリコン薄膜をスパッタ装置に装着し酸化スズ-酸化インジウム薄膜を  $1000\text{A}$  堆積させ、ヘテロフェイス層とした。最後にこのヘテロフェイス層上に収集電極としてパラジウムを  $1000\text{A}$  のくし型に堆積させ、可とう性マイカペーパー基板上に Pin ヘテロフェイス型太陽電池デバイスを得た。

#### 実施例 2

組成式  $\text{K}_{0.7}(\text{MG}_{2.3}\text{Li}_{0.7})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_{2.0}\text{nH}_2\text{O}$  なるマイカペーパーに成型し、厚さ  $130\mu$  の可とう性マイカペーパーを得た。Pin ヘテロフェイス型太陽電池デバイスは実施例 1 と同様な条件で作製した。

#### 実施例 3

$\text{Li}_{0.7}(\text{MG}_{2.3}\text{Li}_{0.7})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_{2.0}\text{nH}_2\text{O}$  なるマイカに

ガラス繊維をマイカに対し 20wt% 混入させペーパー状に成型し、厚み  $130\mu$  のガラス強化のマイカペーパーを得た。Pin ヘテロフェイス型太陽電池は実施例 1 と同様な条件で作製した。

#### 実施例 4

実施例 1 ~ 3 の太陽電池デバイスの初期特性を  $\text{A}/\text{M} = 1$  に調整したオリエル社製ソーラシミュレータで測定した。

比較例としてポリイミドフィルムを選び、このフィルム上に実施例 1 と同様の方法で Pin 型の太陽電池デバイスを形成させたものを用いた。尚この測定に際しては、太陽電池デバイス形成工程を通じて、一度もサンプルの緊張状態を解かずに測定試料に供した。結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	開放電圧 mV	短絡電流 mA/cm <sup>2</sup>	曲線因子	変換効率 %
実施例 1	670	9.2	0.51	3.8
2	660	9.1	0.51	3.7
3	650	8.9	0.50	3.4
比較例	660	8.9	0.51	3.2

#### 実施例 5

実施例 4 で太陽電池デバイスの初期特性を、緊張状態を1度も解かない条件下で測定した結果を示したが、本実施例では各試料の緊張状態を1度解いた条件下で測定した結果を示す。

実施例 1 ~ 3 の試料については緊張を解いてもカールはほとんどなく電池特性も緊張を解く前とほとんど変わらない結果を得たが、ポリイミドフィルムはカールが著るしく電池特性においても、緊張を解く前は変換効率 3.2% であったものが 2.5% に減少していた。

特許出願人 東洋紡績株式会社